

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (JP) 再公表特許 (A1) (11) 国際公開番号
WO 00 / 1 8 6 8 6
(43) 国際公開日 平成12年4月6日 (2000.4.6)

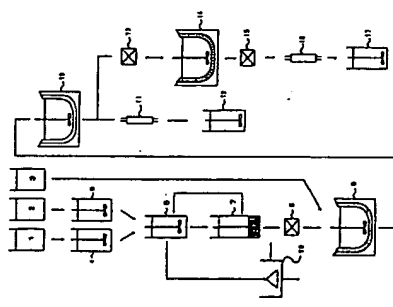
(51) Int.Cl.⁷ 分類記号
C 01 G 23/053 F I
C 01 G 23/053

審査請求 未請求	予備審査請求 有	(金 22 頁)	
出願番号	特願2000-572156(P2000-572156)	(71)出願人	株式会社タオ
(21)国際出願番号	PCT/JP99/05236		東京都渋谷区富ヶ谷1丁目52番1号 KN
(22)国際出願日	平成11年9月27日(1999.9.27)		ビル3階
(31)優先権主張番号	特願平10-272782	(72)発明者	緒方 四郎
(32)優先日	平成10年9月28日(1998.9.28)		東京都渋谷区富ヶ谷1丁目52番1号 KN
(33)優先権主張国	日本(JP)		ビル3階 株式会社タオ内
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, K R, US	(73)発明者	松井 敏光
			佐賀県藤津郡藤野町下野丙1315-5 タオ 佐賀研究所内 佐賀研究所内
		(74)代理人	伊藤士 廣田 聖記

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (金 22 頁)

(54) 発明の名称 アモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造法

(57) 要約
チタンを含む水溶液と塩基性物質とを中和反応させ、生成した水酸化チタンゲルを洗浄後冷却したのち、過酸化チタンゲルを作用させ、生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を精製することからなるアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法、上記精製後のアモルファス型過酸化チタン溶液を加熱してアナターゼ型過酸化チタンゾルに変換し、生成したアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造において、上記水酸化チタンゲルの洗浄後に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.2重量%以上1.5重量%未満とすると、均質で優れた品質のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型過酸化チタンゾルの実生高レベルでの製造方法を提供できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンゲルに過酸化チタンゲルを冷却作用させるペルオキシ化工程と、ペルオキシ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮・精製工程とからなる、アモルファス型過酸化チタン溶液を製造する方法において、洗浄工程後でペルオキシ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とすることを特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

【請求項2】 濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行われることを特徴とする請求項1記載のアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

【請求項3】 チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンゲルに過酸化チタンゲルを冷却作用させるペルオキシ化工程と、ペルオキシ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型過酸化チタンゾルに変換する加熱工程と、加熱工程により生成したアナターゼ型過酸化チタンゾルの濃縮・精製工程とからなる、アナターゼ型過酸化チタンゾルを製造する方法において、洗浄工程後でペルオキシ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とすることを特徴とするアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造法。

【請求項4】 濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行われることを特徴とする請求項3記載のアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造法。

【請求項5】 チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整工程と、固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する工程と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化チタンゲルを冷却作用させるペルオキシ化工程と、ペルオキシ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を製造する方法において、洗浄工程後でペルオキシ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とすることを特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

アス型過酸化チタン溶液を養生手段と、限外濾過手段とを備えたアモルフアス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項6】冷却する手段が熱交換機（冷却）であり、ペルオキシ化手段が冷却装置を備えた反応槽であることを特徴とする請求項5記載のアモルフアス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項7】中和反応手段及びペルオキシ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とする請求項5又は6記載のアモルフアス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項8】チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄するに洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化物を作用させるペルオキシ化手段と、ペルオキシ化反応により生成したアモルフアス型過酸化チタン溶液を養生手段と、養生後のアモルフアス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型酸化チタンゾルに変換する加熱手段と、限外濾過手段とを備えたアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置。

【請求項9】冷却する手段が熱交換機（冷却）であり、ペルオキシ化手段が冷却装置を備えた反応槽であることを特徴とする請求項8記載のアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置。

【請求項10】中和反応手段及びペルオキシ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とする請求項8又は9記載のアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置。

【発明の詳細な説明】

技術分野

この発明は、密着性に優れ、成膜性が高く、均一でフラットな薄膜を作成することができ、かつ、乾燥被膜は水に溶けないという性質を有し、各種材料の保護被膜、光触媒、紫外線カット被膜、着色コーティングなどとして有用であることが知られているアモルフアス型過酸化チタン溶液の新規製造法、特に工業レベルでの製造法や製造装置に関する。またこの発明は、アモルフアス型過酸化チタン溶液から調製される光触媒能に優れたアナターゼ型酸化チタンゾルの新規製造法、特に工業レベルでの製造法や製造装置に関する。

背景技術

最近、光触媒を用いて、日常の生活環境で生じる有害物質、悪臭成分、油分などを分解・浄化したり、殺菌したりする試みがあり、光触媒の適用範囲が急速に拡大している。これに伴い、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法が求められている。特に、光触媒能に優れたアナターゼ型酸化チタンゾルを光触媒として使用する場合、基体へのバインダー機能が弱いことから、その付着性の改良が特に求められていた。

しかしながら、前記の従来技術の方法では、接着強度が十分ではなく、長期間にわたって担持することができず、逆光触媒機能が低下するという問題があった。有機分子樹脂からなる基体を用いる場合には、アナターゼ型に比べてその光触媒機能が弱いといわれているルチル型の酸化チタンであっても、光触媒反応が進行し、有機高分子樹脂自体の光化学反応と相俟って、長期間の使用により劣化分解するという問題があった。また、基体として有機高分子系樹脂を使用する場合には、シリカゾル等であらかじめコーティングすることが考えられていたが、シリカゾルの凝集・乾燥の過程で割れや空孔が発生し、バインダーとしての性能上機能上問題があった。

そして、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法について探索した結果、特

開平 9-262481 号公報に記載されているように、光触媒能を有しないアモルファス型過酸化チタン溶液をバインダーとして使用すると、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させることができることが本発明者らによって見い出された。

として上記アモルファス型過酸化チタン溶液やアモルファス型過酸化チタン溶
 液から作られる光触媒能を有するアナターゼ型酸化チタンゾルについては、特開
 平 9-71418 号公報にその製造法が開示されている。すなわち、同公報には
 、本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製法として、原料として四
 塩化チタン 60% 溶液 5 cc を蒸留水で 500 cc とした溶液にアンモニア水（
 1:9）を滴下し、水酸化チタンを沈殿させ、蒸留水で洗浄後、過酸化水素水 3
 0% 溶液を 10 cc 加えかき混ぜ、チタンを含む黄色粘性溶液（アモルファス型
 過酸化チタン溶液）70 cc を作製することが記載されている。また同公報には
 、このアモルファス型過酸化チタン溶液を 80℃ 以上で加熱すると本発明にかか
 るアナターゼ型酸化チタンゾルが得られることが記載されている。

また、本発明者らによる上記特開平9-262481号公報にも、本発明にか
かるアモルファス型過酸化チタン溶液の製法として、四塩化チタンのようなすダ
ン塩水溶液に、アンモニア水ないし水酸化ナトリウムのような水酸化アルカリを
加え、生じる淡青味白色、無定形の水酸化チタンを洗淨・分離後、過酸化水素水
で処理し、 $\text{pH} 6.0 \sim 7.0$ 、粒子径 $8 \sim 20 \text{ nm}$ の黄色透明の液体であるア
モルファス型過酸化チタン溶液が得られることが記載されている。そして同公報
には、アモルファス型過酸化チタン溶液を 100°C 以上の温度で加熱することに
よりアナターゼ型酸化チタンゾルが製造できることも記載されている。

発明の開示

しかしながら、上記公報に記載されたアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの製造条件は、実験室レベルのものであり、工場規模のものではなく、小規模生産においては適用できるが、大規模に生産しようとする、工程上の反応発熱により、アナターゼ型過酸化チタンゾルの結晶粒子が大きくなったり、不純物が析出してくるなどの問題点があることがわかった。本発明の課題は、これら問題を解決した、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナ

ターゼ型酸化チタンゾルの実生産レベルでの製造方法を提供することにある。

本發明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究し、四塩化チタン溶液とアンモニア水との中和反応の生成物である水酸化チタゲルの固形分濃度を低くして、以後の過酸化水素水によるペルオキシ酸化反応を行うことにより上記課題が解決しうることを見出し、本發明を完成するに至った。

[illegible]

また本発明は、チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄するに洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、例えば熱交換機(冷却)からなる固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化水素物を用いる例えば冷却装置を備えた反

(7)

応槽からなるペルオキシ化手段と、ペルオキシ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生手段と、限外濾過手段とを備えたアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置、特に中和反応手段及びペルオキシ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置や、チタンを含む水溶液と塩基性物質とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄するに洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、例えば熱交換機（冷却）からなる固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化物を作用させる例えば冷却装置を備えた反応槽からなるペルオキシ化手段と、ペルオキシ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生手段と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型酸化チタンゾルに変換する加熱手段と、限外濾過手段とを備えたアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置、特に中和反応手段及びペルオキシ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とするアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置に関する。

(原材料)

本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製造に用いられる原料としては、チタン塩水溶液、水酸化アルカリ、過酸化水素水、及び希釈用・洗浄用等としての純水、好ましくは蒸留水を挙げることができる。チタン塩としては塩化物である四塩化チタンが好ましい。また、水酸化アルカリとしてはアンモニア水や水酸化ナトリウムを例示することができるが、アンモニア水を用いることが好ましい。水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合、これで製造したアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾル中にNaイオンが残りが残らず、これらを造膜したとき光触媒機能を阻害するチタン酸ソーダという不純物質ができる。

(希釈工程)

四塩化チタン TiCl_4 の高濃度溶液は、20～200倍に蒸留体で希釈して使用する。200倍希釈より低濃度で用いると、中和反応を行う反応容器の容積が大きくなりコストアップとなるという問題があり、1.5重量%より高濃度で

(8)

用いるとアンモニア水で中和するときの反応熱により液の温度が上昇し、水に不溶のメタチタン酸が析出する可能性がある。また、希釈する際にも発熱するので発熱を抑えて希釈することが望ましい。

(中和反応)

次いで所定濃度に調整された四塩化チタン溶液とアンモニア水との中和反応により水酸化チタンを生成・沈殿させる。沈殿した水酸化チタンは、水酸基同士の重合や水素結合によりゲル状態となっている。中和反応は、pHが6.0～7.5、好ましくはpH6.8～7.0になるように行うことが望ましい。pHが6.0未満であるとアモルファス型過酸化チタン溶液がゼリー状になりやすいという問題が生じるが、アモルファス型過酸化チタン粘糊体の製造にはこの方法を使用する。また、pHが7.5を越えると純水洗浄時に洗浄を繰り返行うと早くアルカリ性側になり、析出した水酸化チタンが再溶解して収率が下がるという問題が生じる。さらに、この中和反応は、1～5℃の低温で反応させると重合度が低くなり成膜時の膜密度が上がる。中和反応に際しては、四塩化チタン溶液にアンモニア水を攪拌しながら少量ずつ添加することが好ましい。

(洗浄)

生成・沈殿した水酸化チタンゲルから、未反応の原料や Cl^- イオンや NH_4^+ イオン生成物である塩化アンモニウムを取り除くために、蒸留水を用いて反応物を洗浄する。まず、中和反応後しばらく放置してから上澄液をデカンテーションにより捨てる。次いで、残った水酸化チタンゲル（導電率；約40,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）の約4～10倍量の蒸留水を加え充分に攪拌してから放置し、上澄み液をデカンテーションにより捨てる。この洗浄操作を、導電率が8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで繰り返す。また、この水酸化チタンの洗浄操作において、デカンテーションに代えて遠心分離処理を利用することもできる。そして、かかる洗浄操作においては、洗浄後の排水中に含まれる水酸化チタンを回収することが望ましい。この水酸化チタンを回収する方法としては、洗浄の最初から遠心分離機又はデカンター装置を使用して水酸化チタンゲルを分離し、洗浄排液をリスラリー槽に集めて洗浄液に混じって流出する水酸化チタンを固液分離により回収する方法を例示することができる。

(固形分濃度調整)

洗浄の終わった水酸化チタンは、脱水により固形分濃度は0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3～1.0重量%、特に好ましくは0.4重量%に調整される。この濃度調整工程は、目的生産物であるアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの粒子の大きさなどの物性に直接影響することから非常に重要である。固形分濃度が1.2重量%以上であると、次工程であるペルオキシソル化反応において反応熱で溶液の温度が上昇し、アモルファス型過酸化チタン溶液の粘度が高くなる。このように、固形分濃度は1.2重量%未満、特に1.0重量%以下であればアナターゼ型酸化チタンゾルの粒子径等の物性の点から特に問題はないが、反応効率等の経済的な面からその下限は0.1重量%以上、特に0.3重量%以上が好ましい。

(冷却)

固形分濃度調整の終わった水酸化チタンゲルは、熱交換機等により1～5℃に冷却される。例えば、0℃以下に冷却すると水酸化チタンゲルが凍り、メタチン酸等の過酸化反応をしない物質になり、また、5℃以上になると溶液の温度が上昇するにいたがつてペルオキシソル化における反応速度が速くなり、反応熱により溶液の温度が上昇してくる。そのためアモルファス型過酸化チタンの重合度が進み、溶液の粘度が高くなって、製造されたアモルファス型過酸化チタン溶液がコーティングしにくいものとなり、好ましくなく。

(ペルオキシソル化)

次に、固形分濃度0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3重量%以上1.0重量%以下、特に好ましくは0.4重量%に調整された水酸化チタンゲルに過酸化水素水を加えて、温度1～5℃に保ちながら12時間程度攪拌することによりペルオキシソル化反応を行う。過酸化水素水の添加量は、前記中和反応後のpHや洗浄後のpHや水酸化チタンゲルの固形分濃度により決定されるが、例えば濃度3.5重量%の過酸化水素水を用いる場合、水酸化チタンゲルを完全に反応させるため、原料である四塩化チタン溶液（原液換算）の約2倍以上の量、例えば1.25倍量を数回に分けて添加することが望ましい。そして、ペルオキシソル化反応が終了するとアモルファス型過酸化チタン溶液が生成する。

(養生)

ペルオキシソル化反応が終了したアモルファス型過酸化チタン溶液は次いで養生工程に付される。養生工程は、ペルオキシソル化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を室温に保ちながら数日間攪拌することにより行われる。養生はアモルファス型過酸化チタン溶液のpHが6.0以上になった時点で終了する。この養生工程はペルオキシソル化反応を完全に終了させる目的と、反応時に過剰に添加している過酸化水素水を自然に分解させてアモルファス型過酸化チタン溶液を中性にするためにも望ましい。

(アモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮精製)

次に、養生工程を経たアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過処理により雜イオンが除去されるとともに、濃縮される。限外濾過器で処理すると溶液の温度が上昇するので冷却しながら濃縮処理するのが好ましい。かかる限外濾過処理により、固形分濃度1.6～1.7重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液が得られる。

(アナターゼ型酸化チタンゾルの生成)

一方、アナターゼ型酸化チタンゾルは、まず上記養生工程後の固形分濃度0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3重量%以上1.0重量%以下、特に好ましくは0.4重量%に調整されたアモルファス型過酸化チタン溶液を加熱温度100～200℃で、1～20時間加熱処理、好ましくは溶液温度90℃以上100℃以下で5時間程度加熱処理を行うことにより調製される。また、アモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮生成された固形分濃度1.6～1.7重量%以上のもを加熱処理すると、アナターゼ型酸化チタンゾルの結晶粒子径が大きくなり易く、光触媒機能が低下する可能性がある。このようにより低濃度で加熱処理することにより、アナターゼ型酸化チタンゾルの結晶粒子径がより小さくなり、光触媒機能もアップする。また、100℃で8時間加熱すると、淡黄色や懸濁蛍光を帯びたものが得られ、100℃16時間加熱すると極淡黄色のものが得られるが、これらを上記100℃5時間加熱したものに比べて乾燥密度が多少低下する。そして、このアナターゼ型酸化チタンゾルはアモルファス型過酸化チタン溶液に比べて粘性が低下しているのでデビィングコート等粘度が低

いコート液の場合には2.4重量%まで濃度を上げて使用する。

また、中和反応時、調整したpHが酸性側にあるときには、加熱処理時間を短縮しないと結晶化が早く進行し、例えば110℃で4～5時間加熱処理を行えばよい。他方、中和反応時、調整したpHがアルカリ性側にあるときには、結晶化が遅く、例えば120℃で6時間程度加熱処理を行うなど、加熱温度を高くすることが望ましい。

(アナターゼ型酸化チタンゾルの濃縮精製)

次いで、上記加熱処理により生成したアナターゼ型酸化チタンゾルは、限外濾過処理が施され、雜イオンが除去されると共に、濃縮される。かかる限外濾過処理により、固形分濃度2.3～2.4重量%、pH7.5～9.0のアナターゼ型酸化チタンゾルが得られる。

(製造装置)

これらアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置としては図1及び図2記載のものを例示することができる。

図1に示される開放型の製造装置は、四塩化チタン等のチタン塩溶液、水酸化アンモニウム等の水酸化アルカリ、過酸化水素水等の過酸化物のそれぞれ原料タンク1～3と、チタン塩溶液と水酸化アルカリの希釈槽4、5と、チタン塩溶液と水酸化アルカリの中和反応槽6からなる中和反応手段と、中和反応生成物のデカンテーションによる洗浄槽7からなる洗浄手段と、熱交換機(冷却)8からなる冷却手段と、冷却機構を有するベルオキシソル化反応槽9からなるベルオキシソル化手段と、ベルオキシソル化反応生成物であるアモルファス型過酸化チタン溶液の養生槽10からなる養生手段と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液中の雜イオンを除去して濃縮する限外濾過装置11からなる限外濾過手段と、最終製品である過酸化チタンの貯留槽12と、熱交換機(加熱)13と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型酸化チタンゾルにするための加熱処理槽14からなる加熱手段と、加熱処理により生成したアナターゼ型酸化チタンゾルの結晶化を止める熱交換機(冷却)15からなる冷却手段と、加熱処理により生成したアナターゼ型酸化チタンゾル中の雜イオンを除去して濃縮する限外濾過装置16からなる限外濾過手段と、最終製品である酸化チタンの貯留槽17とから

構成されている。また、上記洗浄槽7に代えて遠心分離機又は限外濾過器18を用いることもできる。

また、図2に示される閉鎖型のアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置は、管状の混合ミキサー、例えばスタティックミキサー(ノリケCo.製)を、原料液の混合槽や、洗浄槽や、中和反応槽、ベルオキシソル化反応槽の代わりに使用するクローズドシステムを採用する点に特徴を有するものであり、以下、この装置を用いたアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造例を示す。

チタン塩水溶液の原料タンク21からのチタン塩水溶液と、蒸留水製造装置22を備えた希釈用蒸留水貯留タンク23からの蒸留水とを、混合ミキサー24によって混合希釈する。希釈物の濃度は、各タンクの下流に設けられた流量コントロール弁25により調整する。同様に、水酸化アルカリの原料タンク26からの水酸化アルカリと、希釈用蒸留水貯留タンク23からの蒸留水とを、混合ミキサー27によって混合希釈する。希釈物の濃度も同様に、各タンクの下流に設けられた流量コントロール弁25により調整する。

次に、希釈されたチタン塩水溶液と希釈された水酸化アルカリとを、流量コントロール装置28により所望の割合で混合し、その下流に設けられた混合ミキサー29により中和反応を行った後、pH測定器30によりpHを測定し、その測定値を流量コントロール装置28にフィードバックする。

中和反応生成物である水酸化チタンは、次いで、その上部に洗浄水導입管及びその中程に排水管が配設され、液面水位計と電磁弁を備えたシックナ31内に導入され、デカンテーション洗浄が行われる。デカンテーション洗浄は、洗浄用蒸留水貯留タンク33から洗浄水導입管を介しての洗浄水の導入と排水管からの洗浄排水の排出により、シックナ31の下流に設けられた混合ミキサー32により攪拌された後、導電測定器34による測定値が特定値となるまで自動的に繰り返行われる。また、上記洗浄排水はリスラリー槽35に集められ、固液分離により得られる水酸化チタンを洗浄後の水酸化チタンと合わせるように構成されている。このようにして得られる洗浄後の水酸化チタンは、その下流に設けられた固形分濃度(又は比重)測定器36により固形分濃度が測定され、測定値に応じて

(13)

蒸留水が添加され所望の固形分濃度となるようになっている。

過酸化水素水等の過酸化物の貯留槽 37 からの過酸化物と、上記所望の固形分濃度となった水酸化チタンとは、混合に先立ち冷却機構付混合ミキサー 38 により混合しペルオキソ化反応を行う。ペルオキソ化反応物は、反応熟成槽 39 で攪拌熟成される。そしてかかるペルオキソ化反応は $1 \sim 5^{\circ}\text{C}$ で行うのが望ましい。熟成が終わったペルオキソ化反応物であるアモルファス型過酸化チタン溶液は、次いで養生槽 40 中で室温中数日間養生に付される。養生は低温でも実施することができ、時間がかかるので、室温で実施するのが好ましい。

養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過器 41 と冷却機構付混合ミキサー 38 とを備えた限外濾過装置 42 により精製濃縮される。限外濾過装置 42 による精製濃縮は数十回/分で被処理物を循環し、循環過程において限外濾過器 41 から排水を除去すると同時に、その分蒸留水を補添して実施する。限外濾過処理を終えたアモルファス型過酸化チタン溶液は濾過器 43 で濾過され、夾雑物を除いた後、例えば 1.7 重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液として製品貯留タンク 44 内で 15°C 以下で貯留される。

他方、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、加熱機構付混合ミキサー 45 を経て、加熱装置付容器 46 中で加熱されアナターゼ型酸化チタンゾルに変換される。このアナターゼ型酸化チタンゾルへの変換を 100°C 以上で行う場合等、必要に応じて加熱装置付容器としてオートクレーブを用いることもできる。このアナターゼ型酸化チタンゾルは、次いで上記アモルファス型過酸化チタン溶液と同様に限外濾過装置 47 により限外濾過処理に付される。限外濾過処理を終えたアナターゼ型酸化チタンゾルは、例えば 2.4 重量%のアナターゼ型酸化チタンゾルとして製品貯留タンク 48 内で 15°C 以下で貯留される。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を掲げてこの発明を更に具体的に説明するが、この発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

実施例 1 [開放型の製造装置]

(アモルファス型過酸化チタン溶液の製造)

原料タンク 1 中の四塩化チタン TiCl_4 の 50% 溶液 (住友シチックス株式

(14)

会社製) を蒸留水で 70 倍に希釈槽 4 中で希釈した溶液に、原料タンク 2 中の水酸化アンモニウム NH_4OH の 25% 溶液 (高杉製薬株式会社製) を蒸留水で 10 倍に希釈槽 5 中で希釈した溶液を、中和反応槽 6 中に容量比 $7:1$ で混合し、中和反応を行った。中和反応に際しては、希四塩化チタン溶液 1200L に希水酸化アンモニウム溶液 170L を攪拌しながら少量ずつ添加していき、中和反応後 pH が $6.8 \sim 7.1$ に調整した。中和反応後脱水・濃縮槽 7 にしばらく放置し、その上澄液を捨て、残った水酸化チタン $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のゲル量の約 4 倍の蒸留水を加え十分に攪拌し放置し、上澄液を捨てた。未反応の原料や塩化アンモニウムを取り除くために、このような操作を 7 回繰り返して、上澄液の導電率が $8 \mu\text{S}/\text{cm}$ になったところで、上澄液を捨てて水酸化チタンゲルのみを残した。この洗浄に使用した蒸留水は 16760L であった。

脱水等により固形分濃度を 1.0 重量%に調整した、洗浄後の青味白色の水酸化チタンゲル 610L を 3°C に冷却したものに、 35% 過酸化水素水 (日本パーオキサイト株式会社製) 24L を 30 分毎 2 回に分けて添加し、約 5°C で一晩攪拌し熟成すると黄色透明のアモルファス型過酸化チタン溶液約 640L が得られた。このアモルファス型過酸化チタン溶液を室温で 4 日間養生槽 9 中で攪拌しながら養生し、固形分濃度 1.0 重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液を調製した。

次いで、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液を、雑イオンの除去と濃縮するために、日本純水株式会社製限外濾過装置 10 を用いて、溶液の温度が上昇しないよう 20°C に冷却しながら、また蒸留水を加えて、限外濾過器からの排水の導電率が $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ となるまで行なった。この限外濾過処理により、固形分濃度 1.7 重量%、 pH 6.5 の目的とするアモルファス型過酸化チタン溶液 250L が得られた。

(アモルファス型過酸化チタン溶液からのアナターゼ型酸化チタンゾルの製造)

上記養生後の固形分濃度 1.0 重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液を、加熱処理槽 12 中で温浴により 100°C で 6 時間加熱し、加熱後のアナターゼ型酸化チタンゾルが得られた。上記加熱処理により生成したアナターゼ型酸化チタンゾルは、限外濾過装置 13 により導電率が $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで限外濾

過処理が施され、雑イオンが除去されるとともに濃縮され、固形分濃度 2. 3 ～ 2. 4 重量%、pH 7. 8、粒度 8 ～ 20 nm の目的とするアナターゼ型酸化チタンゾルが得られた。

実施例 2 [閉鎖型の製造装置]

(アモルファス型過酸化チタン溶液の製造)

四塩化チタンの 5.0% 溶液 (住友シチックス株式会社製) が収容された 1. 0 m³ の原料タンク 2 1 からの四塩化チタン水溶液と、3. 2 m³/h の製造能力を有する蒸留水製造装置 2 2 を備えた 20 m³ 希釈用蒸留水貯留タンク 2 3 から蒸留水とを、混合ミキサー 2 4 によって混合希釈し、7.0 倍に希釈調整した。

同時に、水酸化アンモニウム 2.5% 溶液 (高杉製薬株式会社製) が収納された 1. 0 m³ の原料タンク 2 6 からの水酸化アンモニウム溶液と、希釈用蒸留水貯留タンク 2 4 からの蒸留水とを、混合ミキサー 2 7 によって混合希釈し、1.0 倍に希釈調整した。希釈はオーバル液量計の液量値により電磁弁をコントロールすることにより調整した。また、混合ミキサーとしてはスタティクミキサー (ノリタケ Co. 製) を使用した (以下同じ)。

次に、希釈されたチタン塩水溶液と希釈された水酸化アルカリとを、流量コントローラ装置 2 8 により等量混合し、その下流に設けられた混合ミキサー 2 9 により中和反応を行った。その際、混合ミキサー 2 9 における流速は、ほぼ 180 kg/h であった。また、流量コントローラ装置 2 8 による混合比率は、pH 測定器 3 0 の測定値により各流入量をコントロールし、pH 6. 9 ± 0. 2 になるようにした。

中和反応生成物である水酸化チタンゾルは、液面水位計と電磁弁を組み合わせて自動化されたシックナ 3 1 で、混合ミキサー 3 2 と洗浄用蒸留水貯留タンク 3 3 とを備えた洗浄機構により洗浄した。洗浄は、導電度測定器 3 4 による測定値が 8 μS/cm の値となるまで、シックナ 3 1 における水酸化チタンゾルにその 9 倍量の洗浄用蒸留水を添加して行った。また、シックナ 3 1 における洗浄排水はリスラリ一槽 3 5 に集められ、固液分離により得られる水酸化チタンを洗浄後の水酸化チタンと合わせた。洗浄を終えた水酸化チタンゾルは、固形分濃度測定器 3 6 により蒸留水で、固形分濃度を 0. 7 重量%に調整した。

3.5% 過酸化水素水 (日本パーオキサイト株式会社製) の貯留槽 3 7 からの過酸化水素水と、固形分濃度 0. 9 重量%に調整した水酸化チタンとは、冷却機構付混合ミキサー 3 8 により混合しペルオキシ化反応を行った。ペルオキシ化反応物は、冷却装置を備えた反応熟成槽 3 9 で 3℃、18 時間攪拌熟成した。熟成が終わったペルオキシ化反応物であるアモルファス型過酸化チタン溶液は、次いで養生槽 4 0 中で室温中 9.6 時間程度養生に付した。

養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過器 4 1 を備えた限外濾過装置 4 2 により精製濃縮した。限外濾過装置 4 2 による精製濃縮は、0. 83 m³/h の処理速度で循環し、循環過程において限外濾過器 4 1 から排水を除去すると同時に、その分蒸留水を補添し、限外濾過器 4 1 からの排水の導電率が 2 μS/cm となるまで行なった。限外濾過処理を終えたアモルファス型過酸化チタン溶液は濾過器 4 3 で濾過され、夾雑物を除いた後、固形分濃度 1. 7 重量%、pH 6. 2 のアモルファス型過酸化チタン溶液が得られた。このアモルファス型過酸化チタン溶液は製品貯留タンク 4 4 内で 15℃以下で貯留される。

(アモルファス型過酸化チタン溶液からのアナターゼ型酸化チタンゾルの製造)

他方、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、加熱機構付混合ミキサー 4 5 を経て加熱装置付容器 4 6 中で 100℃5 時間加熱しアナターゼ型酸化チタンゾルに変換した後濾過し、この濾過後のアナターゼ型酸化チタンゾルは、次いで上記アモルファス型過酸化チタン溶液と同様に限外濾過装置 4 7 により限外濾過処理に付した。限外濾過処理を終えたアナターゼ型酸化チタンゾルは濾過され、夾雑物を除いた後、固形分濃度 2. 4 重量%、pH 8. 2、粒度 8 ～ 20 nm のアナターゼ型酸化チタンゾルとして製品貯留タンク 4 8 内で 15℃以下で貯留される。

産業上の利用可能性

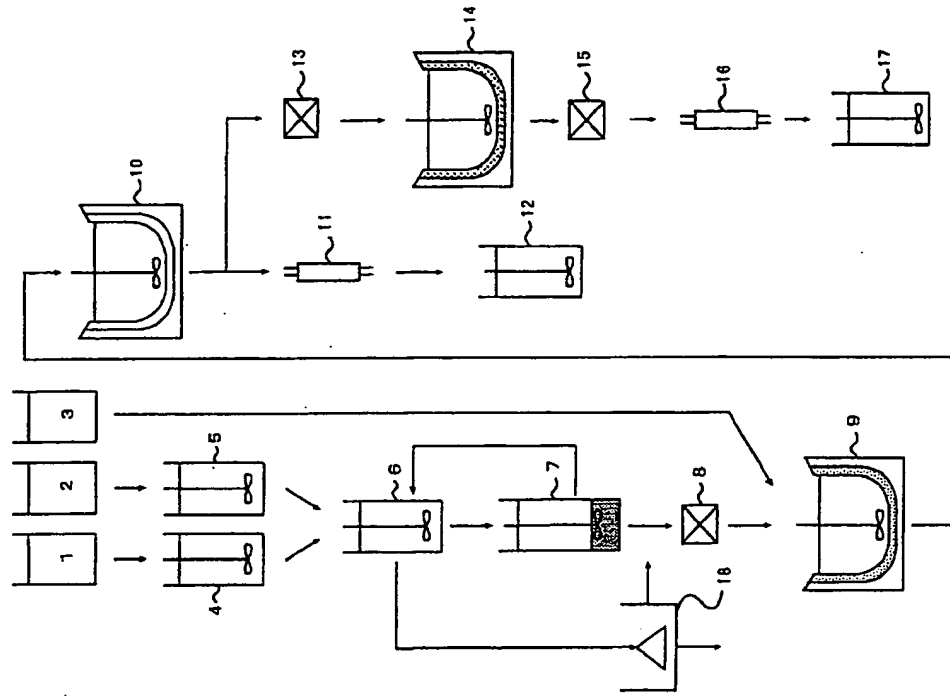
本発明によると、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの結晶が大きなものとなったり、発熱による危険性がない、収率が低下することのない、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの実生産レベルで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

第 1 図は開放型のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置の概略説明図である。

第 2 図は閉鎖型のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置の概略説明図である。

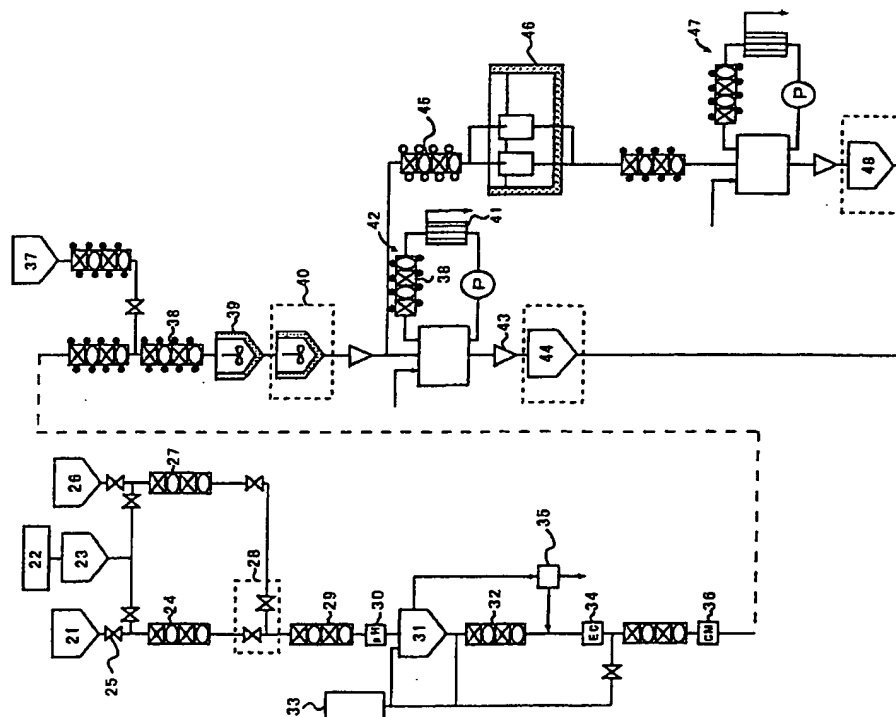
【図 1】



第 1 図

【图2】

第2圖



【國際調查報告】

[illegible]

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

(21)

(22)

国際特許報告			
国際出願番号 PCT/JP99/05286			
C (発明) 引用文献の カテゴリー	引用文献を、及び一部の範囲が関連するときは、その関連する範囲の番号	請求の範囲の番号	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 63-229139 (住友化学工業株式会社) 26. 9月. 1988 (26. 09. 88) 特 許請求の範囲, 第3頁左下欄第7行-第4頁左上欄第14行, 実施例を以て, 5403513, A&BK 960339, B1		1-10
A	JP 09-067125 (昭和電工株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97) 特許請 求の範囲, 実施例 (7ページなし)		1-10

形式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

(注) この公表は、国際事務局 (WIPO) により国際公開された公報を基に作
成したものである。
なおこの公表に係る日本語特許出版 (日本語実用新案登録出版) の国際公開の
効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) に
より生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。